

## 発明の名称

圧電素子、及びその製造方法

## 関連出願のクロスレファレンス

本願は、現在継続中の2001年9月17日出願に係る米国特許出願第09/953, 674号の一部継続出願である。米国特許出願第09/953, 674号の明細書の全記載を参考までにここに引用する。

また、本願は、「圧電素子、及びその製造方法」という名称で、2001年12月20日出願された日本国特許出願第2001-388313号について、35 U. S. C. § 119に基づく優先権を主張する。日本国特許出願第2001-388313号の明細書の全記載を参考までにここに引用する。

## 発明の背景および関連技術

【0001】 本発明は、圧電素子に関する。更に詳しくは、極めて高い圧電特性を有し、アクチュエータとしては、大きな電界を印加した場合の変位の増加割合が大きく、センサーとしては、大きな力が加わった場合の分解能が高い圧電部及びその製造方法に関する。

【0002】 近年、インクジェットプリンタヘッド、スピーカー、マイクロフォン等に圧電素子が利用されている。

【0003】 圧電素子は、通常、セラミックスからなる基体上に、圧電磁器組成物からなる圧電部と、この圧電部に電気的に接続された電極とを備えているが、圧電部を構成する圧電磁器組成物については種々改良されたものが開示されている。

【0004】 例えば、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ 三成分固溶系組成物、又はこれらの組成物中のPbの一部をSr、La等で置換した圧電磁器組成物が開示されており（特公昭44-17103号公報、特公昭4

5-8145号公報)、圧電素子の圧電特性を決定する最も重要な要素である圧電部自体について、優れた圧電特性(例えば、圧電d定数)を有する圧電素子が得られるものと期待されている。

【0005】 しかし、この圧電素子では、上述した圧電磁器組成物からなる圧電材料をセラミックス基体上に積層し、その後、熱処理して圧電素子を製造していたところ、圧電部の緻密性が低く、屈曲変位が低い又は電圧を印加した際に緻密性が低い部分で絶縁破壊を起こしてしまうという問題が指摘されていた。特に複数の圧電部を階層的に設け、圧電部間に、電極を、負極と正極とを交互にして配設した構造の圧電素子の場合にはこの問題は顕著であり、その改良が強く要望されていた。

【0006】 また、前述した圧電磁器組成物からなる圧電部では、必ずしも十分な圧電特性が得られず、更には、屈曲変位を増加させるために電圧を大きくしていくと、4 kV/mm以上の高電界側では、得られる屈曲変位の増加が、電圧の増加に対して非常に小さいという不具合があった。

【0007】 これに対し、予め、上述した圧電磁器組成物からなる圧電材料を熱処理して圧電部を作製し、この圧電部を、セラミックス基体上に張り付けたものが提案されている(特開平11-29357号公報)。

【0008】 この圧電素子は、セラミックス基体の拘束による圧電部の緻密化の阻害、という点に着目して、圧電磁器組成物からなる圧電材料を予め加熱処理して圧電部の緻密化を図ることにより圧電特性を向上させたものである。

【0009】 しかしながら、この圧電素子では、圧電部をセラミックス基体上に張付ける際に無機系、有機系の接着剤を用いる必要があるため、この接着剤が、セラミックス基体と圧電部間の振動伝達を阻害したり、又は接着剤成分が圧電部やセラミックス基体へ浸透してこれらの特性を劣化させてしまうという問題があった。

【0010】 また、この圧電素子は、圧電部を構成する圧電磁器組成物自体については、何ら考慮するものではないため、前述した圧電素子同様に、必ずしも十分な圧電特性が得られない、更には、高電圧領域で、屈曲変位の増加が、電圧の増加に対して非常に小さいという不具合があった。

## 発明の概要

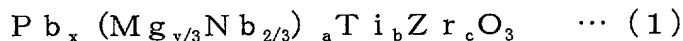
【0011】 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、極めて高い圧電特性を有するとともに、基体と圧電部間の振動伝達性に優れ、更には、高電圧領域に到るまで、電圧に対する屈曲変位の直線性が確保されている圧電素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】 なお、本発明の圧電素子は、特に、圧電部と電極を複数層交互に積層した構造において、上述の効果が大きく、アクチュエータ、センサー等に好適に使用することができる。

【0013】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、特定の組成を有する $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を特定割合で含有する圧電磁器組成物を圧電材料として用いた場合には、基体上に圧電材料を積層した後加熱処理しても、緻密化した圧電部を得ることができ、上述した各問題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0014】 即ち、本発明によれば、セラミックスからなる基体と、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が、平均粒径の5倍以下である下記一般式(1)に示す $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を0.05～10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなる圧電部と、電極とを備え、電極は、圧電部に電氣的に接続され、圧電部は、基体に、直接又は電極を介して固着されている圧電素子が提供される。

【0015】

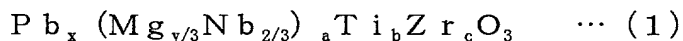


【0016】 「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、当該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.$

375, 0.425, 0.200) で囲まれる範囲の小数である (但し、 $a + b + c = 1.00$ である。)。」

【0017】 また、本発明によれば、セラミックスからなる基体と、下記一般式(1)に示す、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、NiOを0.05～10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなる複数の圧電部と、複数の電極とを備え、複数の圧電部が階層的に設けられ、各圧電部間に、複数の電極を、負極と正極とを交互にして配設し、最下部の圧電部については、基体に直接又は電極を介して固着されている圧電素子が提供される。

【0018】

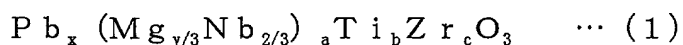


【0019】 「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$  で囲まれる範囲の小数である (但し、 $a + b + c = 1.00$ である。)。」

【0020】 なお、この積層構造の圧電素子においても、三成分固溶系組成物は、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が、平均粒径の5倍以下の粒子からなることが好ましい。

【0021】 更に、本発明によれば、セラミックスからなる基体と、下記一般式(1)に示す、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、NiOを0.05～10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなり、圧電磁器組成物の表面及び／又は内部に、NiOを主成分とする粒子が存在している圧電部と、電極とを備え、電極は、圧電部に電氣的に接続され、圧電部は、基体に、直接又は電極を介して固着されている圧電素子が提供される。

【0022】



【0023】 「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a+b+c=1.00$ である。)。」

【0024】 このNiO粒子存在型の圧電素子においても、三成分固溶系組成物は、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が、平均粒径の5倍以下の粒子からなることが好ましい。また、NiOを主成分とする粒子が、NiOのみからなるものでもよく、MgOを固溶してなるものでもよい。

【0025】 本発明においては、いずれの圧電素子であっても、圧電磁器組成物中のNiが、圧電部における基体との固着面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配を有して分散していることが好ましい。

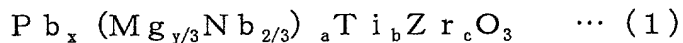
【0026】 また、圧電磁器組成物中Pbの $2 \sim 10 \text{mol}\%$ は、Sr、Ca、及びBaからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換していることが好ましく、圧電磁器組成物中Pbの $0.2 \sim 1.0 \text{mol}\%$ は、Laで置換していることが好ましい。

【0027】 また、基体の厚さは、 $3 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ であることが好ましく、圧電部の厚さは、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、圧電部の厚さに対するセラミックス基体の厚さの比(基体/圧電部)は、 $0.1 \sim 30$ であることが好ましい。更に、基体の厚さ方向における断面形状が、三つの変曲点を有するW形状であることが好ましい。

【0028】 本発明によれば、更に下記一般式(1)に示す、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、NiOを $0.05 \sim 10.0$ 質量%含有する圧電磁器組成物からなる圧電材料を、セラミックスからなる基体上に、又は基体に形成された電極上に積層し、圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO換算量で、 $0.03$

～0.5 mg/cm<sup>3</sup>共存させた雰囲気内で、積層された圧電材料を熱処理する圧電素子製造方法が提供される。

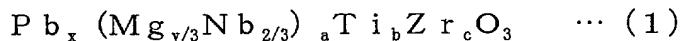
【0029】



【0030】 「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a+b+c=1.00$ である。)」

【0031】 更に、本発明によれば、下記一般式(1)に示す、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を0.05～10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなる圧電材料を、セラミックスからなる基体上に、又は該基体に形成された電極上に積層し、該積層された圧電材料を、雰囲気内で熱処理する圧電素子製造方法であって、熱処理の際に、圧電材料が積層されたものを収納する容器及び載置する棚板として、圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりの $\text{NiO}$ 換算量で0.03～0.5 mg/cm<sup>3</sup>共存させた雰囲気内で、熱処理したものを用いる圧電素子製造方法が提供される。

【0032】



【0033】 「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a+b+c=1.00$ である。)」

【００３４】 なお、本発明による圧電素子は、緻密で小型の誘電素子、焦電素子として、コンデンサや各種センサーに用いることができる。

#### 図面の簡単な説明

図１（ａ）（ｂ）は、本発明の圧電素子の一の実施の形態を模式的に示す説明図で、図１（ａ）は平面図、図１（ｂ）は図１（ａ）のＸ－Ｘ’断面図である。

図２（ａ）（ｂ）は、本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す説明図で、図２（ａ）は平面図、図２（ｂ）は図２（ａ）のＸ－Ｘ’断面図である。

図３（ａ）（ｂ）は、本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す説明図で、図３（ａ）は平面図、図３（ｂ）は図３（ａ）のＸ－Ｘ’断面図である。

図４（ａ）（ｂ）は、本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す説明図で、図４（ａ）は平面図、図４（ｂ）は図４（ａ）のＸ－Ｘ’断面図である。

図５（ａ）（ｂ）は、本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す説明図で、図５（ａ）は平面図、図５（ｂ）は図５（ａ）のＸ－Ｘ’断面図である。

図６は、本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す断面図である。

図７は、本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す断面図である。

図８は、本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す断面図である。

#### 好ましい実施態様の説明

【００３５】 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ具体的に説明する。

【００３６】 図１（ａ）（ｂ）に示すように、本発明の圧電素子は、セラミックスからなる基体２と、特定の圧電磁器組成物からなる圧電部１と、電極３（３ａ、３ｂ）とを備え、電極３（３ａ、３ｂ）は、圧電部１に電氣的に接続され、圧電部１は、基体２に、直接又は電極３を介して固着されているものである。

以下、各構成要素毎に具体的に説明する。

【００３７】 本発明に用いられる基体２は、セラミックスからなるものであるが、耐熱性、化学的安定性、及び絶縁性の点から、安定化された酸化ジルコニウム

、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、ムライト、窒化アルミニウム、窒化珪素、及びガラスよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましい。中でも、機械的強度が大きく、靱性に優れる点から安定化された酸化ジルコニウムを含むものが好ましい。

【0038】 本発明において基体2の厚さは、 $3\mu\text{m}$ ～ $1\text{mm}$ が好ましく、 $5\sim 500\mu\text{m}$ がより好ましく、 $7\sim 200\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0039】 基体2の厚さが $3\mu\text{m}$ 未満であると、圧電素子の機械的強度が弱くなることがあり、 $1\text{mm}$ を超えると圧電素子に電圧を印加した場合に圧電部の収縮応力に対する基体の剛性が大きくなり、圧電素子の屈曲変位が小さくなってしまふことがある。

【0040】 但し、図2(a)(b)に示すように、基体2は、圧電部1又は電極3(3b)との固着面2aに略対応する領域を上記の厚さとした薄肉部2cと、固着面2a以外に略対応する領域を薄肉部2cより厚くした厚肉部2bとを設けることもできる。

【0041】 これにより、圧電素子の屈曲変位を大きくし、かつ機械的強度を大きくすることができる。

【0042】 また、図3(a)(b)に示すように、このような構造単位を、共用化した一の基体2に複数設けた構造とすることもできる。

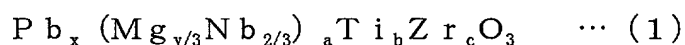
【0043】 本発明における基体2は、その表面の形状について特に制限はなく、例えば、長方形、正方形、三角形、楕円形、真円形、R付正方形、R付長方形、カプセル型、又はこれらを組合わせた複合形等の形状とすることができる。

【0044】 また、基体2の厚さ方向における断面形状としては、電界に対する屈曲変位の直線性が高い点で、三つの変曲点を有するW形状であることが好ましい。

【0045】 次に、本発明で用いられる圧電部1は、下記一般式(1)に示す $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を0.05～10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなるものである。

【0046】





【0047】 「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a+b+c=1.00$ である。)。」

【0048】 これにより、基板上に直接固着した場合でも、緻密化した圧電部とすることができ、圧電特性に優れるばかりか、高電界領域まで、電界に対する屈曲変位の直線性が高い圧電素子とすることができる。

【0049】 ここで、上記一般式(1)中、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ を、上述した特定の範囲とするのは、この範囲外であると、圧電素子の屈曲変位の低下、及び電界に対する屈曲変位の直線性の低下を招くからである。同様に、 $\text{NiO}$ の含有率を、圧電磁器組成物中、 $0.05 \sim 10.0$ 質量%とするのは、 $\text{NiO}$ の含有率が、 $0.05$ 質量%未満であると緻密化が不十分となるため、屈曲変位の低下、及び電界に対する屈曲変位の直線性の低下を招くからであり、一方、 $\text{NiO}$ 含有率が、 $10.0$ 質量%を超えると基体との反応が増大し、やはり圧電素子の屈曲変位の低下、及び電界に対する屈曲変位の直線性の低下を招くからである。

【0050】 従って、本発明で用いる圧電磁器組成物では、 $\text{NiO}$ の含有率が、圧電磁器組成物中、 $0.50 \sim 8.0$ 質量%であることがより好ましく、 $1.0 \sim 6.0$ 質量%であることが更に好ましい。

【0051】 また、本発明においては、圧電磁器組成物中の $\text{Ni}$ が、この圧電磁器組成物により構成される圧電部1に均一に分散していることが好ましく、圧電部の基体との固着面から厚さ方向に、高濃度となる濃度勾配を有して分散していることがより好ましい。

【0052】 これにより、圧電部1をセラミックス基体2に直接又は電極を介して固着した場合であっても、より緻密化した圧電部1とすることができる。

【0053】 また、本発明においては、この圧電磁器組成物中の $\text{NiO}$ は、少

なくとも一部がNiOを主成分とする粒子として存在していることが好ましい。

【0054】 このようなNiO粒子の存在は、電界に対する屈曲変位の直線性を高電界領域まで確保することができ、従来の圧電素子より、同一の電力で大きな屈曲変位が得られる。

【0055】 また、本発明において当該NiOを主成分とする粒子は、電界に対する屈曲変位の直線性をより高電界領域まで確保することができる点で、圧電部（圧電磁器組成物）の表面及び／又は内部に存在していることが好ましく、圧電部（圧電磁器組成物）の表面に偏在していることがより好ましい。

【0056】 なお、ここでいう「偏在」とは、文字通り、圧電部（圧電磁器組成物）の表面又は内部に偏って存在するという意味であり、圧電磁器組成物の表面及び内部に存在しているが表面に偏って存在するもの、表面にのみ存在するものの両方が含まれる。

【0057】 本発明において、NiOを主成分とする粒子の粒径については特に制限はないが、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。また、NiOを主成分とする粒子は、NiOのみからなるものでも、MgOを固溶してなるものでもよいが、電界に対する屈曲変位の直線性が高い点でMgOを固溶してなるものが好ましい。また、NiOを主成分とする粒子は、圧電磁器組成物の粒界に存在してもよいし、圧電磁器組成物の粒内に存在してもよい。

【0058】 次に、本発明における圧電磁器組成物は、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が当該平均粒径の5倍以下であり、平均粒径が $2 \sim 5 \mu\text{m}$ で、最大粒径が当該平均粒径の4倍以下であることが好ましく、平均粒径 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ で、最大粒径が当該平均粒径の3倍以下であることがより好ましい。

【0059】 平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、圧電部中の分域が充分発達しないため、屈曲変位の低下、及び高電界領域における電界に対する屈曲変位の直線性の低下を生じ、一方、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ を超えても、圧電部中の分域は大きいものの分域が動きにくくなるため、結局屈曲変位が小さくなる。

【0060】 また、最大粒径が平均粒径の5倍を越えると、やはり分極が動きにくくなる粗大な粒子が多くなるため、電界に対する屈曲変位の直線性は低くなり、屈曲変位自体も小さくなる。

【0061】 また、本発明における圧電磁器組成物は、圧電特性の向上、及び電界量に対する屈曲変位量の直線性向上のために、圧電磁器組成物中のPbを、Sr、Ca、Ba、及びLaよりなる群から選ばれる少なくとも1種で置換することが好ましい。

【0062】 もっとも、圧電磁器組成物中のPbを高率で置換すると、反って、屈曲変位の低下、温度変化に対する屈曲変位の影響増大、及び電界量に対する屈曲変位量の直線性が低下することとなるので、置換元素毎に好適な範囲とすることが好ましい。

【0063】 具体的には、圧電磁器組成物中のPbを、Sr、Ca、及びBaよりなる群から選ばれる少なくとも1種で置換する場合は、圧電磁器組成物中のPbの2～10mol%を置換することが好ましく、4～8mol%を置換することがより好ましい。また、圧電磁器組成物中のPbをLaで置換する場合は、圧電磁器組成物中のPbの0.2～1.0mol%を置換することが好ましく、0.4～0.9mol%を置換することがより好ましい。

【0064】 また、本発明における圧電部1は、圧電素子の屈曲変位を向上させるためには、ペロブスカイト相以外の相を、20容積%以下とすることが好ましく、10容積%以下とすることがより好ましい。

【0065】 また、圧電部1は、所望の屈曲変位及び機械的強度を確保するため、並びに高電界領域における電界に対する屈曲変位の直線性を高めるためには、気孔率が10容積%以下であることが好ましく、5容積%以下であることがより好ましい。

【0066】 更に、本発明における圧電部1は、厚さが1～300 $\mu$ mであることが好ましく、厚さが3～100 $\mu$ mであることがより好ましく、厚さが5～30 $\mu$ mであることが特に好ましい。

【0067】 圧電部1の厚さが1 $\mu$ m未満であると、前述した特定の圧電磁器組成物からなる圧電部であっても緻密化が不十分となり易い。一方、圧電部の厚さが300 $\mu$ mを超えると相対的に基体への応力が過大となるため、基体破壊を防止するためにより厚いセラミックス基体が必要となり、結局、小型化への対応が困難になる。

【0068】 また、本発明においては、圧電素子の機械的強度、及び所望の屈曲変位の確保という点から、圧電部1の厚さに対するセラミックス基体2の厚さの比（基体／圧電部）が、0.1～30であることが好ましく、0.3～10であることがより好ましく、0.5～5であることが特に好ましい。

【0069】 次に、本発明における電極3は、圧電部1に電氣的に接続されるものであればよい。

【0070】 本発明における電極3としては、例えば、図4（a）（b）に示すように、基体2に固着してなる圧電部1上に、一对の楕形電極3a、3bを形成したもの、逆に、図5（a）（b）に示すように、基体2に固着してなる一对の楕形電極3c、3d上に圧電部1を固着してなるものを挙げることができる。

【0071】 また、図6に示すように、基体2に固着してなる一对の楕形電極3c、3d上に圧電部1を固着してなるとともに、楕形電極3c、3dが固着している圧電部の面と反対の面に共通電極3eを形成してなるものでもよく、逆に、図7に示すように、基体2に固着してなる共通電極3e上に圧電部1を固着してなるとともに、共通電極3eを固着している圧電部1の面と反対の面に一对の楕形電極3c、3dを形成してなるものでもよい。

【0072】 更には、図8に示すように、複数の圧電部（1a～1k）を階層的に設けられる積層型の圧電素子では、各圧電部（1a～1k）間に、電極3を、負極3fと正極3gとを交互にして配設することが好ましい。

【0073】 この際、電極幅は、圧電部幅の60～90%が好ましく、70～80%がより好ましい。

電極幅が圧電部幅の60%未満であると、電界が加わる圧電部面積が小さいため屈曲変位が小さくなり、電極幅が圧電部幅の90%を超えると電極の位置合わせに精度が必要となり、位置合わせの精度が悪いと、電極間の短絡や絶縁破壊の原因となる。

【0074】 本発明における電極3では、材質について特に制限はないが、例えば、白金、パラジウム、ロジウム、金、銀、及びこれらの合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなるものを挙げることができ、中でも、圧電部を熱処理する際の耐熱性が高い点で、白金、又は白金を主成分とする合金からなるも

のが好ましい。もっとも、後述する熱処理の際に、電極の形成を容易とするため、更にガラス成分を加えてもよい。また、前述した積層型の圧電素子とする場合には、各電極の材質は、総ての電極で同一であってもよく、一部又は総ての電極で異なってもよい。

【0075】 本発明における電極3は、その厚さが大きい場合には電極3が緩和層として作用し、屈曲変位が小さくなり易いため、厚さが15 $\mu$ m以下のものが好ましく、5 $\mu$ m以下のものがより好ましい。

【0076】 次に、本発明の圧電素子においては、圧電部1が、基体2に、直接又は上述した電極を介して固着されていることを特徴とする。

【0077】 これにより、接着剤等の介在によるセラミックス基体2と圧電部1間の振動伝達性の低下、及び接着剤成分等の浸透による圧電部1やセラミックス基体2の特性劣化による、圧電特性の低下を回避することができる。

【0078】 ここで「固着」とは、有機、無機は一切の接着剤を用いることなく、セラミックス基体と圧電部又は電極との固相反応により、セラミックス基体に圧電部を直接又は電極を介して緊密一体化することを意味する。

【0079】 なお、図8に示す積層型の圧電素子では、最下部の圧電部1aを、基体2に、直接又は電極3gを介して固着すればよい。

【0080】 また、本発明の圧電素子においては、分極前の容量に対する分極後の容量の比は、動きやすい分極構造であるという点で120%以上が好ましく、125%以上であることがより好ましい。

【0081】 次に、本発明の圧電素子の製造方法について説明する。

本発明の製造方法では、まず、特定の圧電磁器組成物からなる圧電材料を、セラミックスからなる基体上、又は当該基体に形成された電極上に積層する。

【0082】 本発明で用いられる基体は、本発明の圧電素子のところで述べたセラミックスに対応する原料を用いて、プレス加工、押し出し加工等の常法により所望の形状の成形体を作製後、通常行われる条件により、焼成して作製することができる。

【0083】 また、本発明で用いられる圧電材料は、本発明の圧電素子で述べた圧電磁器組成物からなるものであり、以下のようにして調製することができる

。

【0084】 即ち、まず、Pb、Ba、Ca、Sr、La、Mg、Nb、Zr、Tiの各元素からなる単体、これら各元素の酸化物（例えば、PbO、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>）、これら各元素の炭酸塩（例えば、BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>）、又はこれら各元素を複数含有する化合物（例えば、MgNb<sub>2</sub>O）等を、Pb、Ba、Ca、Sr、La、Mg、Nb、Zr、及びTiの各元素の含有率が、既に述べた一般式（1）に示す所望の割合になるように混合して、圧電磁器組成物の主成分となる原料を調製する。この際、得られた原料は、均一な混合がなされ易い点で、平均粒径を、好ましくは1 μm以下、より好ましくは0.5 μm以下とする。

【0085】 次いで、圧電磁器組成物の主成分となる原料に、NiOを、全組成物中0.05～10.0質量%含有させ、更にこの混合原料を、750～1300℃で仮焼して圧電磁器組成物とする。仮焼後の圧電磁器組成物は、X線回折装置による回折強度において、パイロクロア相の最強回折線の強度と、ペロブスカイト相の最強回折線の強度との比が5%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましい。

【0086】 次いで、得られた圧電磁器組成物を、ボールミル、アトライタ、ビーズミルなどの一般的な粉砕装置を用いることにより、粉砕して所望の粒径の圧電材料粉末とする。この際、圧電材料粉末の平均粒径は、0.1～1.0 μmであることが好ましく、0.3～0.7 μmであることがより好ましい。また、圧電材料粉末の最大粒径は3.0 μm以下であることが好ましく、2.0 μm以下であることがより好ましい。このような粒径としておくことで、後述する熱処理によって、平均粒径が1～10 μmで、最大粒径が平均粒径の5倍以下である所望の三成分固溶系組成物とすることができる。

【0087】 なお、粉末粒径の調整は、粉砕して得られた圧電材料粉末を、400～750℃で熱処理することにより行ってもよい。この際には、微細な粒子ほど他の粒子と一体化して粒径の揃った粉末となり、粒径が揃った圧電部とすることができるため好ましい。また、圧電材料は、例えば、アルコキシド法や共沈法等によって調製してもよい。

【0088】 本発明において、得られた圧電材料を積層する方法としては、例えば、スクリーン印刷、スプレー、又はディッピング等を挙げることができる。中でも、簡単に精度の高い形状、厚さで連続して積層することができる点でスクリーン印刷法が好ましい。

【0089】 また、基体上に直接圧電部を固着する場合には、基体上に直接圧電材料を積層すればよく、基体上に電極を介して圧電部を固着する場合には、先に、基体上に電極を形成し、その電極上に圧電材料を積層すればよい。

【0090】 また、電極を形成する方法としては、例えば、スクリーン印刷、スプレー、又はディッピング等を挙げることができる。中でも、セラミックス基体及び圧電部との接合性の点でスクリーン印刷法が好ましい。

【0091】 また、形成された電極は、 $1000\sim1400^{\circ}\text{C}$ 程度の熱処理により、基体及び／又は圧電部と一体化することができる。この際、当該熱処理は、圧電材料を積層する前に、電極を形成した時点で行ってもよく、次に述べる圧電材料を積層後に行う熱処理によって一括して行ってもよい。

【0092】 次に、本発明の製造方法では基体上又は電極上に積層した圧電材料を、当該圧電材料と同組成の雰囲気制御材料を特定量共存させて、密封雰囲気内で熱処理する。

【0093】 これにより、Pb、Ni等の各圧電材料成分の揮発を防いで、各成分が所望の比率で含有する圧電部とすることができる。また、この熱処理により、圧電部を基体に直接又は電極を介して固着させることができる。

【0094】 本発明においては、当該雰囲気調整材料を、雰囲気における容器内空間単位体積当たりのNiO量で、 $0.03\sim0.50\text{mg}/\text{cm}^3$ 共存させることが好ましく、 $0.07\sim0.40\text{mg}/\text{cm}^3$ 共存させることがより好ましく、 $0.10\sim0.30\text{mg}/\text{cm}^3$ 共存させることが更に好ましい。

【0095】 雰囲気における容器内空間単位体積当たりのNiO換算量が、 $0.03\text{mg}/\text{cm}^3$ 未満であると、所望量のNiを含有する圧電部を得難いため、高電界を付与した際の電界に対する屈曲変位の直線性が低い圧電素子となり易い。一方、容器内空間単位体積当たりのNiO量が、 $0.50\text{mg}/\text{cm}^3$ を超えると、NiOを主成分とする粒子が過剰に存在し、絶縁破壊の起点となるため、絶

縁破壊を起こし易くなる。

【0096】 なお、共存させる雰囲気制御材料のNiO含有率を、圧電材料を構成する圧電磁器組成物と同一とすることにより、NiOを圧電部中に均一に分散させることができ、圧電材料を構成する圧電磁器組成物より高濃度とすることにより、NiOを圧電部中にセラミックス基体との接触面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配をもたせて分散させることができる。また、共存させる組成物のNiO含有率を調整することにより濃度勾配の大きさを調整することもできる。

【0097】 本発明においては、当該熱処理の際に、圧電材料が積層されたものを収納する容器及び載置する棚板として、圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を共存させた雰囲気内で熱処理（以下、単に「予備処理」ということがある。）したものをを用いることも好ましい。

【0098】 これにより、確実に所望量のNiOを含有する圧電部を得ることができ、高電界領域に至るまで電界に対する屈曲変位の直線性が高い圧電素子とすることができる。

【0099】 また、本発明においては、前述の特定量の雰囲気調整材料を共存させることに加え、当該予備処理を行った容器及び棚板を用いて圧電材料の熱処理を行うことが特に好ましい。

【0100】 このような熱処理で、磁器組成の表面及び／内部にNiOを主成分とする粒子が存在する圧電部が得られ、高電界領域に至るまで電界に対する屈曲変位の直線性がより高い圧電素子とすることができる。

【0101】 なお、NiOを主成分とする粒子を偏在させるには、当該粒子を形成することができる条件の下、前述したNiOを圧電部中に濃度勾配を設けて存在させる場合と同様にして熱処理を行えばよい。

【0102】 本発明において容器及び棚板の材質としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ムライト、又はスピネルを主成分とするものが好ましい。

【0103】 また、予備処理は、予備処理による効果を十分に発揮させるためには、基体等の上に積層した圧電部材料を熱処理する際の温度に対して±100℃の温度範囲内で行うことが好ましい。



【0104】 また、磁器組成の表面及び／内部にNiOを主成分とする粒子を確実に存在させるためには、予備処理を、複数回行うことが好ましく、少なくとも3回以上行うことがより好ましい。

【0105】 もっとも、予備処理を一度行った後、圧電材料の熱処理を複数回行うことも好ましく、逆に予備処理を複数回行った後、圧電材料の熱処理を1回行うことも好ましい。また、予備処理を複数回行った後、圧電材料の熱処理を複数回行うことも好ましい。

【0106】 本発明において圧電材料の熱処理温度は、1000～1400℃が好ましく、1100～1350℃がより好ましい。

1000℃未満の温度では、セラミックス基体と圧電部との固着が不完全であったり、圧電部の緻密性が不十分となることがあり、1400℃を超えると、圧電材料中のPb、Niの揮発量が多くなるため、所望の組成の圧電部を得ることが困難となる。

【0107】 また、熱処理時の最高温度保持時間は、10分以上10時間以下が好ましく、1時間以上4時間以下がより好ましい。

最高温度保持時間が10分未満では、圧電磁器組成物の緻密化や粒成長が不十分となり易く、所望の特性が得られない場合があり、最高温度保持時間が10時間を越えると、たとえ雰囲気制御を行っていても、PbやNiの揮発総量が多くなり、特性が低下したり、絶縁破壊が増えるという不具合が発生し易い。

【0108】 本発明において、当該熱処理は、電極を形成する前に行ってもよいが、電極を形成した後に一括して行ってもよい。同様に、積層型の圧電素子では、各電極と各圧電部は、それぞれを形成するたびに熱処理してもよいし、全てを形成した後に熱処理してもよいし、いくつかを形成した後に熱処理することを繰り返してもよい。

【0109】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

尚、実施例、及び比較例についての評価は以下のようにして行った。

【0110】

(評価方法)

(1) 屈曲変位

上下電極間に電界が  $3 \text{ kV/mm}$  となるように電圧を印加した際に生じた屈曲変位をレーザー変位測定機により測定した。

【0111】

(2) 電界に対する屈曲変位の直線性

上下電極間に電界が  $4 \text{ kV/mm}$  となるように電圧を印加した際に生じた屈曲変位と、 $2 \text{ kV/mm}$  となるように電圧を印加した際に生じた変位を測定し、その比を求めて評価した。なお、直線性が高いほど  $200\%$  に近似した値となる。

【0112】

(3) 平均粒径及び最大粒径

圧電部を構成する三成分固溶系組成物の表面を、走査型電子顕微鏡で鏡検して測定した。具体的には、任意の観察像に直線を引き、その直線を横切った粒界距離を粒径とし、三成分固溶系組成物  $100$  個分の粒径を測定して平均粒径と最大粒径を求めた。

【0113】

(4) 気孔率

各実施例、及び各比較例で得られた圧電素子の圧電部の表面、縦横  $50 \mu\text{m}$  の範囲を走査型電子顕微鏡で鏡検し、3視野での圧電部中の気孔の占める面積の割合をそれぞれ求め、その平均値を気孔率とした。

【0114】

(5) 絶縁破壊率

電極間に、電界が  $4 \text{ kV/mm}$  となるように電圧を印加した場合に、全圧電素子数に占める絶縁破壊した圧電素子数の割合を、絶縁破壊率として評価した。

【0115】

(実施例1)

$\text{Y}_2\text{O}_3$  で安定化された薄肉部が平坦な  $\text{ZrO}_2$  基体（薄肉部の寸法： $1.6 \times 1.1 \text{ mm}$ 、厚さ： $10 \mu\text{m}$ 、厚さ方向における断面形状が、長方形（圧電部又は電極を固着する面が平坦））上に白金からなる下部電極（寸法： $1.2 \times 0.8 \text{ mm}$ 、厚さ： $3 \mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により形成し、 $1300^\circ\text{C}$ 、2時間の

熱処理により基体と一体化させた。

【0116】 その上に平均粒径 $0.49\mu\text{m}$ で、最大粒径 $1.8\mu\text{m}$ である $\text{Pb}_{1.00}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_3$  98.5質量%と、 $\text{NiO}$  1.5質量%とを含有する圧電磁器組成物からなる圧電材料（寸法： $1.3\times 0.9\text{mm}$ 、厚さ： $13\mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により積層した。

【0117】 次いで、圧電材料と同一組成の雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりの $\text{NiO}$ 換算量で $0.15\text{mg}/\text{cm}^3$ 容器内に共存させ、電極が形成された基体上に圧電材料を積層したものを、 $1275^\circ\text{C}$ 、2時間熱処理した。熱処理後の圧電部の厚さは、 $10\mu\text{m}$ であった。

熱処理の際には、予め、圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりの $\text{NiO}$ 量で $0.15\text{mg}/\text{cm}^3$ 容器内に共存させて、用いる容器及び棚板について熱処理（以下、「予備処理」ということがある。）を1回行って雰囲気に馴染ませておき、当該容器及び棚板に、収納及び載置して行った。

【0118】 次いで、圧電部の上に金からなる上部電極（寸法： $1.2\times 0.8\text{mm}$ 、厚さ： $0.5\mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により形成した後、熱処理して圧電素子を製造した。

【0119】

（比較例1）

平均粒径が $0.62\mu\text{m}$ で、最大粒径が $5.5\mu\text{m}$ である、 $\text{Pb}_{1.00}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_3$  98.5質量%と、 $\text{NiO}$  1.5質量%とを含有する圧電磁器組成物からなる圧電材料を使用したこと以外は、実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0120】

（評価）

実施例1の圧電素子は、平均粒径は $3.0\mu\text{m}$ 、最大粒径は $8.7\mu\text{m}$ であり、電界 $2\text{kV}/\text{mm}$ の屈曲変位に対する $4\text{kV}/\text{mm}$ の屈曲変位の比率（以下、「4/2屈曲変位比率」ということがある。）は、170%と、電界に対する屈曲変位の直線性は高かった。また、屈曲変位自体も、 $2.23\mu\text{m}$ と大きかった。

。

【0121】 これに対して、比較例1の圧電素子では、4／2屈曲変位比率は146％であり、電界に対する屈曲変位の直線性は低く、屈曲変位自体も、1.75μmと小さかった。結果をまとめて表1に示す。

【0122】

(表1)

	NiO含有率 (質量%)	平均粒径 (μm)	最大粒径 (μm)	4／2屈曲変 位比率(%)	屈曲変位 (μm)
実施例1	1.5	3.0	8.7	170	2.23
比較例1	1.5	3.0	19.8	146	1.75

【0123】

(実施例2)

基体上に負電極、圧電材料、正電極、圧電材料、負電極の順で積層して、2つの圧電部間に、負電極と正電極とが交互に挟んで積層され、最下部の圧電部については、基体に電極を介して固着されている積層型の圧電素子としたこと、及び、圧電材料を積層した際の厚さを実施例1の半分にして、各圧電部の厚さを5μm（全体では実施例1と同様に10μm）としたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0124】

(評価)

各圧電部の厚さが半部で層数が2である実施例2の圧電素子では、4／2屈曲変位比率は165％と実施例1の圧電素子より電界に対する屈曲電位の直線性が低くなったが、屈曲変位は、2.45μmと逆に大きくなった。結果をまとめて表2に示す。

【0125】

(表2)

	各圧電部の 厚さ(μm)	圧電部 の層数	4／2屈曲変 位比率(%)	屈曲変位 (μm)
実施例1	10	1	170	2.23
実施例2	5	2	165	2.45

【0126】

(参考例1～3)

実施例1において、圧電材料として、 $\text{Pb}_{1.00}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_3$  98.5質量%と、 $\text{NiO}$  1.5質量%とを含有する圧電磁器組成物を調製し、それぞれ得られた圧電磁器組成物97容量%、93容量%、85容量%に対して、粒径8~12 $\mu\text{m}$ のラテックスをそれぞれ3容量%、7容量%、15容量%混合したものを圧電材料として用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

#### 【0127】

(評価)

参考例3の圧電素子（圧電材料中にラテックスを15容量%混合）では、気孔率が22%であった。その際、4/2屈曲変位比率は138%であり、屈曲変位自体は、1.66 $\mu\text{m}$ であった。同様に、参考例2の圧電素子（圧電材料中にラテックスを7容量%混合）では、気孔率が12%で、その際の4/2屈曲変位比率は154%で、屈曲変位自体は、1.98 $\mu\text{m}$ であった。また、参考例1の圧電素子（圧電材料中にラテックスを3容量%混合）では、気孔率が6%で、その際の4/2屈曲変位比率は162%で、屈曲変位自体は、2.10 $\mu\text{m}$ であった。以上から、気孔率が小さくなるにしたがって電界に対する屈曲変位の直線性が高くなり、屈曲変位自体も大きくなることが確認された。結果をまとめて表3に示す。

#### 【0128】

(表3)

	ラテックス 量 (容量%)	気孔率 (%)	4/2 屈曲変 位比率 (%)	屈曲変位 ( $\mu\text{m}$ )
参考例1	3	6	162	2.10
参考例2	7	12	154	1.98
参考例3	15	22	138	1.66

#### 【0129】

(実施例3、及び比較例2、3)

表4に示すように、それぞれ $\text{NiO}$ を圧電磁器組成物中1.5質量、0.03質量%、又は15.0質量%含有する圧電材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

# 【0130】

(評価)

NiO含有率が1.5質量%の実施例3の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が170%と電界に対する屈曲変位の直線性が実施例1の圧電素子と同様に高かった。また、屈曲変位自体も2.23  $\mu\text{m}$ と、実施例1の圧電素子と同様に大きかった。

【0131】 これに対して、圧電材料中のNiO含有率が0.03質量%と小さな比較例2の圧電素子では、4/2屈曲変位比率は144%と電界に対する屈曲変位の直線性が低かった。また、屈曲変位自体も1.88  $\mu\text{m}$ と小さかった。

また、圧電材料中のNiO含有率が15.0質量%と大きな比較例3の圧電素子では、4/2屈曲変位比率は127%と電界に対する屈曲変位の直線性が更に低く、屈曲変位自体も1.45  $\mu\text{m}$ と最も小さかった。結果をまとめて表4に示す。

# 【0132】

(表4)

	NiO含有率 (質量%)	4/2屈曲変位比率 (%)	屈曲変位 ( $\mu\text{m}$ )
実施例3	1.5	170	2.23
比較例2	0.03	144	1.88
比較例3	15.0	127	1.45

# 【0133】

(実施例4～6)

実施例4～6は圧電材料として、 $\text{Pb}_{1.00}(\text{Mg}_{0.97/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_3$  98.5重量%と、NiO 1.5重量%とを含有する圧電磁器組成物を積層したこと、及び表5に示すようにして、熱処理及び予備処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

# 【0134】

(評価)

雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO量で、0.15  $\text{mg}/\text{cm}^3$ 共存させて予備処理を3回行った容器及び棚板を用い、同様の雰囲気で、熱処理を行った実施例4では、4/2屈曲変位比率が174%と電界に対する屈曲

変位の直線性が非常に高く、屈曲変位自体も  $2.25\mu\text{m}$  と非常に大きかった。

また、圧電部の  $\text{NiO}$  の分散状態を EPMA 分析により確認したところ、圧電部表面及び圧電部内部で  $\text{NiO}$  を主成分とする粒子が存在していることが認められた。また、 $\text{NiO}$  を主成分とする粒子中には、 $\text{MgO}$  も存在することが確認された。

【0135】 一方、雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりの  $\text{NiO}$  量で、 $0.15\text{mg}/\text{cm}^3$  共存させて予備処理を1回行った容器及び棚板を用い、雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりの  $\text{NiO}$  量で、 $0.10\text{mg}/\text{cm}^3$  共存させて、熱処理を行った実施例5の圧電素子では、 $4/2$  屈曲変位比率が  $171\%$  と、実施例4の圧電素子に比べ電界に対する屈曲変位の直線性が低く、屈曲変位自体も  $2.17\mu\text{m}$  と、実施例4の圧電素子に比べ小さくなった。

また、圧電部の  $\text{NiO}$  の分散状態を EPMA 分析により確認したところ、圧電部表面には  $\text{NiO}$  を主成分とする粒子が存在していなかったが、圧電部内部には  $\text{NiO}$  を主成分とする粒子の存在が認められた。

【0136】 更に、予備処理を行わずに雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりの  $\text{NiO}$  量で、 $0.10\text{mg}/\text{cm}^3$  共存させて、熱処理を行った実施例6では、 $4/2$  屈曲変位比率が  $159\%$  と、更に電界に対する屈曲変位が低く、屈曲変位自体も  $1.98\mu\text{m}$  と、更に小さくなった。

また、圧電部の  $\text{NiO}$  の分散状態を EPMA 分析により確認したところ、圧電部表面及び圧電部内部のいずれでも、 $\text{NiO}$  を主成分とする粒子の存在は認められなかった。結果をまとめて表5に示す。

【0137】

(表5)

	雰囲気制御材料の容器内 空間単位体積あたり $\text{NiO}$ 換算量 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )		予備処 理回数	$4/2$ 屈曲 変位比率 (%)	屈曲変位 ( $\mu\text{m}$ )	圧電部における $\text{NiO}$ を主成分とする粒 子の存在の有無	
	熱処理時	予備処理時				表面	内部
実施例4	0.15	0.15	3	174	2.25	有り	有り
実施例5	0.1	0.15	1	171	2.17	無し	有り
実施例6	0.1	—	0	159	1.98	無し	無し

# 【0138】

(実施例7～10)

実施例1において、表6に示す組成の圧電材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

# 【0139】

(評価)

得られた圧電体素子について、4/2屈曲変位比率を求めたところ、実施例7～10のいずれの圧電素子も、158%以上と比較的高い電界に対する屈曲変位の直線性が認められた。

【0140】 但し、Pbの5.0mol%をSrで置換した組成からなる圧電材料を用いた実施例8の圧電素子、及びPbの10.0mol%をBaで置換した組成からなる圧電材料を用いた実施例9の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が、それぞれ168%、166%と、Pbを全く置換しない組成からなる圧電材料を用いた実施例7の圧電素子に比べ、電界に対する屈曲変位の直線性が高かった。また、屈曲変位自体も、それぞれ2.38 $\mu$ m、2.34 $\mu$ mと、実施例7の圧電素子に比べ大きかった。

【0141】 一方、Pbの7.5mol%をSr、7.5mol%をCa（全体で15mol%）で置換した組成からなる圧電材料を用いた実施例10の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が158%と、Pbを全く置換しない組成からなる圧電材料を用いた実施例7の圧電素子に比べ電界に対する屈曲変位の直線性が低かった。また、屈曲変位自体も、2.11 $\mu$ mと、実施例7の圧電素子に比べ小さかった。結果をまとめて表6に示す。

# 【0142】

(表6)

	P b <sub>x</sub> (Mg <sub>y/3</sub> N b <sub>2/3</sub> ) <sub>a</sub> T i <sub>b</sub> Z r <sub>c</sub> O <sub>3</sub>							N i O 含 有 率 (質 量 %)	4 / 2 屈 曲 變 位 比 率 ( % )	屈 曲 變 位 ( μ m )
	P b 置 換 元 素		x	y	a	b	c			
	元 素 種	割 合 (m ol %)								
実 施 例 7	無 し	—	1.00	0.97	0.375	0.375	0.250	1.0	162	2.31
実 施 例 8	S r	5.0	1.00	0.97	0.375	0.375	0.250	1.0	168	2.38
実 施 例 9	B a	10.0	1.00	0.97	0.375	0.375	0.250	1.0	166	2.34
実 施 例 1 0	B a	7.5	1.00	0.97	0.375	0.375	0.250	1.0	158	2.11
	C a	7.5								



# 【0143】

(実施例11～13)

表7に示す組成の圧電材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

# 【0144】

(評価)

実施例11～13のいずれの圧電素子も、4/2屈曲変位比率が159以上と、比較的高い電界に対する屈曲変位の直線性が認められた。

【0145】 但し、Pbの0.8mol%をLaで置換した圧電材料を用いた実施例12の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が167%と、Pbの一部をLaで置換していない圧電材料を用いた実施例11の圧電素子に比べ、電界に対する屈曲変位の直線性が高かった。また、屈曲変位自体も、2.36μmと、実施例11の圧電素子に比べ大きかった。

【0146】 一方、Pbの1.5mol%をLaで置換した圧電材料を用いた実施例13の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が159%と、実施例11の圧電素子に比べ、電界に対する屈曲変位の直線性が低かった。また、屈曲変位自体も、2.06μmと、実施例11の圧電素子に比べ小さかった。結果をまとめて表7に示す。

# 【0147】

(表7)

	$Pb_x(Mg_{y/3}Nb_{2/3})_aTi_bZr_cO_3$							NiO含有率(質量%)	4／2屈曲変位比率(%)	屈曲変位(μm)
	Pb置換元素		x	y	a	b	c			
	元素種	割合(mol%)								
実施例11	無し	—	1.00	0.97	0.375	0.375	0.250	1.0	162	2.31
実施例12	La	0.8	1.00	0.97	0.375	0.375	0.250	1.0	167	2.36
実施例13	La	1.5	1.00	0.97	0.375	0.375	0.250	1.0	159	2.06

# 【0148】

(比較例4、5)

表8に示すように、雰囲気制御材料を、それぞれ容器内空間単位体積当たりの

NiO換算量で、 $0.750\text{ mg/cm}^3$ 、 $0.015\text{ mg/cm}^3$ 雰囲気内に共存させて熱処理を行ったこと、及び予備処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

#### 【0149】

(評価)

雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO換算量で、 $0.750\text{ mg/cm}^3$ 共存させて熱処理を行った比較例4の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が162%と比較的高い屈曲変位の直線性が認められたものの、圧電素子の絶縁破壊率は17%と実施例1の圧電素子より大きかった。

【0150】 また、雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO換算量で、 $0.015\text{ mg/cm}^3$ 共存させて熱処理を行った比較例5の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が139%と、実施例1の圧電素子より電界に対する屈曲変位の直線性が低くなった。結果をまとめて表8に示す。

#### 【0151】

(表8)

	容器内空間単位体積 あたりNiO換算量 ( $\text{mg/cm}^3$ )	4/2屈曲 変位比率(%)	絶縁破壊 率(%)
実施例1	0.15	170	2
比較例4	0.75	162	17
比較例5	0.015	139	3

#### 【0152】

(実施例14)

基体として、その厚さ方向における断面形状が、W形状のものを用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

#### 【0153】

(評価)

厚さ方向における断面形状がW形状の基体を用いた実施例14では、4/2屈曲変位比率が177%と、厚さ方向における断面形状が長方形(圧電部又は電極

を固着する面が平坦)の基体を用いた実施例1に比べ、電界に対する屈曲電位の直線性が高かった。また、また、屈曲変位自体も、 $2.48\mu\text{m}$ と、実施例1の圧電素子に比べ大きかった。結果をまとめて表9に示す。

【0154】

(表9)

	セラミックス基 体形状	4/2屈曲変位 比率(%)	屈曲変位 ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	長方形(平坦)	170	2.23
実施例14	W型	177	2.48

【0155】 以上説明したように、本発明によれば、極めて高い圧電特性を有するとともに、基体と圧電部間の振動伝達性に優れ、加えて電界に対する屈曲変位の直線性が高い圧電素子及びその製造方法を提供することができる。特に、圧電部と電極を複数層交互に積層した構造の圧電素子においてはこれらの効果が大きく、アクチュエータ、センサー等に好適に使用することができる。

## 請求の範囲

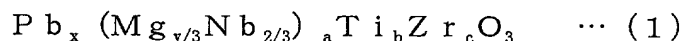
### 1. セラミックスからなる基体と、

平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が、該平均粒径の5倍以下である下記一般式(1)に示す $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を0.05～10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなる圧電部と、

電極とを備え、

該電極は、該圧電部に電氣的に接続され、

該圧電部は、該基体に、直接又は該電極を介して固着されている圧電素子。



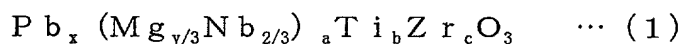
「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a + b + c = 1.00$ である。)」

### 2. セラミックスからなる基体と、

下記一般式(1)に示す、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を0.05～10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなる複数の圧電部と、

複数の電極とを備え、

該複数の圧電部が、各圧電部間に、該電極の負極と正極とを交互に挟んで積層され、最下部の圧電部については、該基体に直接又は該電極を介して固着されている圧電素子。



「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.$

550, 0.425, 0.025)、(0.550, 0.325, 0.125)、  
(0.375, 0.325, 0.300)、(0.100, 0.425, 0.475)、  
(0.100, 0.475, 0.425)、(0.375, 0.425, 0.200)で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a+b+c=1.00$ である。)。」

3. 前記三成分固溶系組成物は、平均粒径が $1\sim10\mu\text{m}$ で、最大粒径が、該平均粒径の5倍以下である請求項2に記載の圧電素子。

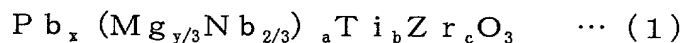
4. セラミックスからなる基体と、

下記一般式(1)に示す、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を0.05~10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなり、該圧電磁器組成物の表面及び/又は内部に、該 $\text{NiO}$ を主成分とする粒子が存在している圧電部と、

電極とを備え、

該電極は、該圧電部に電氣的に接続され、

該圧電部は、該基体に、直接又は該電極を介して固着されている圧電素子。



「式(1)中、 $0.95\leq x\leq 1.05$ 、 $0.8\leq y\leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a+b+c=1.00$ である。)。」

5. 前記三成分固溶系組成物は、平均粒径が $1\sim10\mu\text{m}$ で、最大粒径が該平均粒径の5倍以下である請求項4に記載の圧電素子。

6. 前記 $\text{NiO}$ を主成分とする粒子が、 $\text{MgO}$ を固溶してなる請求項4に記載の圧電素子。

7. 前記圧電磁器組成物中の前記 $\text{Ni}$ が、前記圧電部の前記基体との固着面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配を有して分散している請求項1に記載の圧電

素子。

8. 前記圧電磁器組成物中の前記Niが、前記圧電部の前記基体との固着面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配を有して分散している請求項2に記載の圧電素子。

9. 前記圧電磁器組成物中の前記Niが、前記圧電部の前記基体との固着面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配を有して分散している請求項4に記載の圧電素子。

10. 前記圧電磁器組成物中のPbが、全Pb中の2～10mol%をSr、Ca、及びBaからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されている請求項1に記載の圧電素子。

11. 前記圧電磁器組成物中のPbが、全Pb中の2～10mol%をSr、Ca、及びBaからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されている請求項2に記載の圧電素子。

12. 前記圧電磁器組成物中のPbが、全Pb中の2～10mol%をSr、Ca、及びBaからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されている請求項4に記載の圧電素子。

13. 前記圧電磁器組成物中のPbが、全Pb中の0.2～1.0mol%をLaで置換されてなる請求項1に記載の圧電素子。

14. 前記圧電磁器組成物中のPbが、全Pb中の0.2～1.0mol%をLaで置換されてなる請求項2に記載の圧電素子。

15. 前記圧電磁器組成物中のPbが、全Pb中の0.2～1.0mol%をLaで置換されてなる請求項4に記載の圧電素子。

16. 前記圧電部の厚さが、1～300μmである請求項1に記載の圧電素子。

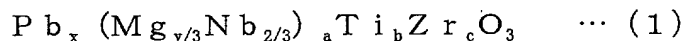
17. 前記圧電部の厚さが、1～300μmである請求項2に記載の圧電素子。

18. 前記圧電部の厚さが、1～300μmである請求項4に記載の圧電素子。

19. 前記基体の厚さが、3μm～1mmである請求項1に記載の圧電素子。

20. 前記基体の厚さが、 $3\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ である請求項2に記載の圧電素子。
21. 前記基体の厚さが、 $3\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ である請求項4に記載の圧電素子。
22. 前記圧電部の厚さに対する前記基体の厚さの比（基体の厚さ／圧電部の厚さ）が、 $0.1\sim 30$ である請求項1に記載の圧電素子。
23. 前記圧電部の厚さに対する前記基体の厚さの比（基体の厚さ／圧電部の厚さ）が、 $0.1\sim 30$ である請求項2に記載の圧電素子。
24. 前記圧電部の厚さに対する前記基体の厚さの比（基体の厚さ／圧電部の厚さ）が、 $0.1\sim 30$ である請求項4に記載の圧電素子。
25. 前記基体の厚さ方向における断面形状が、三つの変曲点を有するW形状である請求項1に記載の圧電素子。
26. 前記基体の厚さ方向における断面形状が、三つの変曲点を有するW形状である請求項2に記載の圧電素子。
27. 前記基体の厚さ方向における断面形状が、三つの変曲点を有するW形状である請求項4に記載の圧電素子。
28. 下記一般式（1）に示す、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を $0.05\sim 10.0$ 質量%含有する圧電磁器組成物からなる圧電材料を、セラミックスからなる基体上に、又は該基体に形成された電極上に積層し、

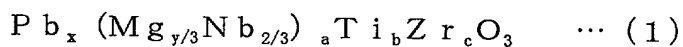
該圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりの $\text{NiO}$ 換算量で、 $0.03\sim 0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ 共存させた雰囲気内で、該積層された圧電材料を熱処理する圧電素子製造方法。



「式（1）中、 $0.95\leq x\leq 1.05$ 、 $0.8\leq y\leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である（但し、 $a+b+c=1.00$ である。）。」

29. 下記一般式(1)に示す、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を0.05～10.0質量%含有する圧電磁器組成物からなる圧電材料を、セラミックスからなる基体上に、又は該基体に形成された電極上に積層し、該積層された圧電材料を、雰囲気内で熱処理する圧電素子製造方法において、

該熱処理の際に、該圧電材料が積層されたものを収納、載置する容器及び棚板として、該圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりの $\text{NiO}$ 換算量で、0.03～0.5mg/cm<sup>3</sup>共存させた雰囲気内で、熱処理したものをを用いる圧電素子製造方法。



「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、該 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a + b + c = 1.00$ である。)」



## 開示内容の要約

セラミックスからなる基体と、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が、該平均粒径の5倍以下である下記一般式(1)に示す $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とし、 $\text{NiO}$ を $0.05 \sim 10.0$ 質量%含有する圧電磁器組成物からなる圧電部と、電極とを備え、電極は圧電部に電氣的に接続され、圧電部は基体に直接又は電極を介して固着されている圧電素子である。 $\text{Pb}_x(\text{Mg}_{y/3}\text{Nb}_{2/3})_a\text{Ti}_b\text{Zr}_c\text{O}_3 \cdots (1)$ 「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.0$ であり、かつ $a, b, c$ が、該 $a, b, c$ の3つを座標軸とする座標中、 $(a, b, c) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $a + b + c = 1.00$ である。)」